

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 03.01.90.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 05.07.91 Bulletin 91/27.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : LYONNAISE DES EAUX — FR.

⑦② Inventeur(s) : Abidine, Nouhad, Sixou, Pierre et  
Ambrosino, Sabine.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Office Blety.

⑤④ Procédé de préparation de membranes de filtration à partir d'un mélange binaire de polymère incompatibles  
et membranes ainsi obtenues.

⑤⑦ Procédé de fabrication de membranes de filtration à  
partir d'un mélange binaire éventuellement en solution de  
polymères incompatibles, l'un étant le polymère constitutif  
de la membrane et l'autre étant un agent porogène, com-  
portant une étape de formation de la membrane avec le  
cas échéant évaporation du solvant et une étape d'élimina-  
tion de l'agent porogène, distincte ou confondue avec  
l'étape de formation, caractérisé en ce qu'il comporte une  
étape de traitement thermique de la membrane formée  
consistant à la soumettre à une fusion commençante, à la  
refroidir rapidement à une température comprise entre la  
température de transition vitreuse et la température de fu-  
sion du polymère constitutif et à la maintenir à cette tempé-  
rature pendant le temps nécessaire pour maîtriser la cris-  
tallisation du polymère constitutif avant de la laisser  
refroidir à la température ambiante.



L'invention concerne un procédé de préparation de membranes de filtration à partir d'un mélange binaire de polymères incompatibles.

5 Parmi les procédés utilisés pour la fabrication de systèmes membranaires (voir par exemple Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, second edition, Mc Graw-Hill, 1985), deux grandes classes dominant :

10 - l'une contient la majorité des procédés qui utilisent un seul polymère en solution dans un solvant ou un mélange de solvants. La formation de la membrane est le plus souvent obtenue par inversion de phase, par immersion dans un non-solvant ou par gélification sous gradient de température.

15 - l'autre inclut un plus petit nombre de procédés qui utilisent à l'état initial un mélange de polymères purs ou en solution. C'est à cette seconde classe qu'appartient le procédé de l'invention.

Les procédés suivants relèvent de cette classe :

20 US-A-3957651 et US-A-4220477 partent d'un mélange de deux polymères incompatibles dont l'un joue le rôle d'agent porogène, le plus souvent dans une solution dont on évapore, au moins partiellement, le solvant et dont on élimine ensuite l'agent porogène, la formation de la structure membranaire pouvant se faire par immersion  
25 directe de la solution initiale dans un bain de coagulation.

30 EP-A-66408 décrit une composition de départ constituée d'acétate de cellulose et d'un second polymère peu compatible au premier (polymère ou copolymère acrylique) et le mélange est mis en solution.

La solution est coagulée dans l'eau ou dans un mélange eau/alcool, le contrôle des propriétés étant fait par modification de la solution initiale (addition d'un sel inorganique).

5 Les propriétés de filtration des systèmes membranaires dépendent de la composition de la solution initiale, et de la phase d'évaporation du solvant. Il n'existe pas de traitement après évaporation qui permette d'obtenir des structures membranaires  
10 réglables.

Or il serait intéressant de pouvoir modifier le film ou la fibre obtenue pour optimiser les propriétés mécaniques et de filtration en ajustant la taille des pores ou de préparer des membranes composites selon le  
15 même principe.

Il est fourni selon l'invention un procédé de fabrication de membranes de filtration à partir d'un mélange binaire éventuellement en solution de polymères incompatibles, l'un étant le polymère constitutif de la  
20 membrane et l'autre étant un agent porogène, comportant une étape de formation de la membrane avec le cas échéant évaporation du solvant et une étape d'élimination de l'agent porogène, distincte ou confondue avec l'étape de formation, caractérisé en ce  
25 qu'il comporte une étape de traitement thermique de la membrane formée consistant à la soumettre à une fusion commençante, à la refroidir rapidement à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du polymère constitutif et à la  
30 maintenir à cette température pendant le temps nécessaire pour maîtriser la cristallisation du polymère constitutif avant de la laisser refroidir à la température ambiante.

L'étape de traitement thermique peut être effectuée  
35 avant ou après l'étape d'élimination du polymère

porogène, selon que l'on désire ou non modifier les caractéristiques de porosité de la membrane.

Le mélange binaire de départ peut être en solution dans un solvant commun des deux polymères, et dans ce cas on peut procéder après formation de la membrane (par filage ou par coulée) à une évaporation du solvant commun, en particulier lorsque la solution est coulée sur un substrat.

Dans le cas où le mélange binaire de polymères ne résulte pas d'une solution dans un solvant mais d'une autre opération telle qu'un mélange thermique, l'étape d'évaporation n'a plus lieu d'être.

Le polymère du mélange qui constituera la structure membranaire peut être : le difluorure de polyvinylidène (PVDF), la polysulfone (PSF), le polyacrylonitrile (PAN), et d'une façon générale, tout polymère insoluble dans l'eau modifié ou non, en particulier par greffage, possédant des qualités de résistance aux agents chimiques ou de résistance mécanique, et possédant en outre une compatibilité limitée avec le second polymère, tout en ayant avec lui une bonne miscibilité, du moins en présence d'un solvant.

Le polymère constituant l'agent porogène est un polymère mésomorphe ou non, hydrosoluble ou possédant un solvant sélectif par rapport à l'autre polymère. Il peut s'agir par exemple d'un polymère mésomorphe comme l'hydroxypropylcellulose ou d'un polymère non mésomorphe comme la polyvinylpyrrolidone.

Le mélange initial contient une proportion importante du polymère constituant la membrane par exemple de 60 à 99,9% (proportions pondérales) et une proportion plus faible du polymère constituant l'agent porogène, de 0,1 à 40%. La concentration pondérale totale en polymères dans la solution initiale est variable. Comme il sera indiqué dans les exemples, la proportion de l'agent porogène joue sur la dimension des pores, une plus

grande proportion entraînant une plus grande taille des pores.

Le solvant commun est un solvant choisi pour ses propriétés de solubilité des deux polymères et pour ses  
5 qualités économiques telles que le coût ou la facilité de récupération. Il peut s'agir d'une substance telle que le diméthylacétamide, l'acétone ou tout autre solvant minéral ou organique. La concentration en polymères la plus adéquate pour obtenir une bonne  
10 homogénéité des films et fibres est de 20-25%. La solution initiale est préparée en mélangeant les trois constituants par agitation vigoureuse. La membrane est ensuite mise en forme par filage ou par coulée pour obtenir une épaisseur de la valeur souhaitée; par  
15 exemple lorsque la solution est coulée sur un support, la valeur typique de l'épaisseur est de 100  $\mu\text{m}$ .

Dans un premier cas, on évapore le solvant de la solution en maintenant le mélange initial à une température choisie pendant un temps déterminé.  
20 L'exemple typique correspond à une température de 50°C maintenue pendant une demi-heure. Dans un deuxième cas, la solution coulée est immergée dans un bain d'eau ou de solvant pendant une durée déterminée variant de la minute à l'heure, la membrane obtenue est séchée et  
25 soumise ensuite au traitement thermique selon l'invention.

L'élimination du polymère constituant l'agent porogène est effectuée par immersion du film ou de la fibre obtenue dans un bain de solvant de ce polymère qui  
30 est non-solvant de l'autre polymère. Pour des raisons économiques le solvant sélectif utilisé est l'eau ou un solvant peu coûteux et facile d'emploi.

La membrane obtenue subit également une étape de traitement thermique: celle-ci comporte deux stades qui  
35 permettent respectivement de fondre le polymère constitutif de la matrice pour supprimer la

cristallisation spontanée irrégulière et de recristalliser de façon contrôlée la matrice en réglant les propriétés mécaniques des films ou fibres obtenus. Les valeurs des températures de deux stades de traitement thermique ainsi que les durées de chacun de ces stades sont déterminantes pour la morphologie de la membrane. La membrane est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante.

L'étape de traitement thermique peut être effectuée avant ou après l'étape d'immersion et l'ordre des deux étapes est déterminant pour le réglage de la porosité.

On va d'abord expliquer le mécanisme de l'étape de traitement thermique qui a pour but d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la membrane.

Lors de la formation initiale de la membrane qui se fait à une température comprise généralement entre la température ambiante et environ 50°C, le polymère coagule ou précipite sous forme pratiquement amorphe. Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, il faut donc le recristalliser et pour cela commencer par faire disparaître toute forme cristallisée préalable éventuelle en le portant légèrement au dessus de sa température de fusion (fusion commençante). On le ramène ensuite à la température de cristallisation choisie. Celle-ci est déterminée selon le polymère utilisé et selon la vitesse de cristallisation désirée. On sait en effet que la vitesse de cristallisation est quasiment nulle à la température de transition vitreuse  $T_g$  et à la température de fusion  $T_f$  et qu'entre les deux elle passe par un maximum à une température  $T_{max}$ .

Des essais permettent de déterminer la  $T_{max}$  ainsi que la durée de cristallisation pour les valeurs de la température dans l'intervalle considéré. Par exemple pour le PVDF (Kynar 301, marque de fabrique de PENWALT), dans l'intervalle  $T_{max} - T_f$ , on constate les valeurs données dans le tableau 1 ci-dessous. Il peut être

préférable de choisir une température inférieure à  $T_{max}$  et de la maintenir plus longtemps afin d'avoir une cristallisation plus lente mais plus régulière (dans les exemples qui suivent, on maintient à 140°C pendant 1 heure).

TABLEAU 1

Température de cristallisation $T_c$	Temps de cristallisation $t_c$
156°C	13 mn 50 s
155°C	12 mn 30 s
154°C	10 mn 30 s

La cristallisation du polymère pendant cette étape à température comprise entre  $t_g$  et  $t_f$  ne modifie pas la structure poreuse de la membrane résultant de l'étape de fusion.

Par contre cette structure poreuse résultant de l'étape de fusion dépend de la présence ou de l'absence de l'agent porogène.

En présence d'agent porogène (pas d'élimination avant le traitement thermique), celui-ci est conservé à l'intérieur des pores lors de la fusion (puis lors de la cristallisation) et empêche donc pratiquement toute modification des pores. Après refroidissement à la température ambiante, il peut être éliminé sans modification des dimensions des pores.

Par contre s'il a été éliminé avant la fusion, lors de celle-ci les pores ont tendance à se fermer et à se boucher. Il y a donc diminution des dimensions des pores obtenus finalement.

Pour éviter le bouchage complet des pores, il faut veiller à ce que le polymère ne redevienne pas homogène mais qu'il y ait seulement un réarrangement local. C'est pour cela qu'il ne faut pas dépasser largement la température de fusion (pas plus de 20°C) et ne pas maintenir le polymère longtemps à cette température.

Ainsi dans le cas du Kynar 301 (température de fusion

160°C), on ne dépassera pas une valeur de 180°C pendant une heure.

On voit donc que l'on peut modifier la porosité (diminution de la taille des pores) des membranes après leur formation simplement en éliminant l'agent porogène avant l'étape de traitement thermique. Sachant que les dimensions initiales des pores sont essentiellement fonction de la proportion d'agent porogène dans le mélange binaire de départ, il est donc rendu possible de fabriquer des membranes de porosité différentes à partir du même mélange de départ. Ceci permet en particulier de préparer des membranes de plus faible porosité que celles auxquelles on pouvait s'attendre normalement avec le mélange de départ et donc de fabriquer par exemple des membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration à partir de mélanges réservés auparavant à la microfiltration et de tirer profit des avantages que peuvent présenter de tels mélanges (propriétés mécaniques, propriétés de mise en oeuvre, caractéristiques physico-chimiques des membranes obtenues,...).

Le fait de conserver l'agent porogène dans la matrice de polymère constitutif présente un intérêt particulier lorsque cet agent porogène est mésomorphe. Comme indiqué précédemment, la présence de l'agent porogène lors de la recristallisation de la matrice fige la taille des pores à celle obtenue pendant la coagulation de la matrice. Or du fait de la biréfringence des polymères mésomorphes, ceux-ci sont "visibles" dans le mélange à l'état liquide. On peut donc suivre la coagulation et l'arrêter lorsque la taille voulue a été atteinte, et même l'orienter si nécessaire de diverses façons : écoulement ou déformation, application d'un champ magnétique ou électrique. La taille désirée de pores obtenue lors de la formation de la membrane est alors



fixée par le traitement thermique en présence de l'agent porogène.

Un autre avantage de l'utilisation d'un polymère mésomorphe, intéressant dans tous les cas de figure, est qu'elle permet de modifier la viscosité du mélange. On sait en effet que l'addition de quelques % ou % d'un tel polymère suffit à abaisser la viscosité d'un facteur 100 ou plus. La proportion de solvant nécessaire pour obtenir des solutions présentant une bonne filabilité (préparation de membranes tubulaires ou fibres creuses) est alors plus faible, avec les avantages économiques qui en découlent.

L'élimination de l'agent porogène après l'étape de traitement thermique trouve une autre application dans la préparation de membranes composites et spécialement de membranes composites comportant deux ou plusieurs films de même nature chimique (pour leur bonne adhérence) mais de porosité différente. A cet effet, deux ou plusieurs films, d'épaisseur et de porosité différentes, sont préparés successivement ou parallèlement et ensuite superposés, à partir des mélanges de départ décrits précédemment, soit par évaporation à partir des solutions puis élimination du polymère constituant l'agent porogène, soit par immersion de la solution dans le bain de coagulation. Les films subissent ensuite le traitement thermique selon la présente demande pour obtenir la membrane composite. Dans le cas d'une membrane composite à deux couches, la couche la plus épaisse et la plus poreuse constitue le support de la membrane. La concentration de polymère porogène est choisie de manière que les pores soient de grande dimension (microfiltre). La couche de surface, en contact avec le milieu à filtrer, est relativement fine pour permettre un flux important du milieu à filtrer même avec de faibles différences de pression, et la concentration de polymère porogène est

choisie de manière que la dimension des pores soit faible (ultra ou nanofiltres) et ajustée à la taille des particules à filtrer. Un des avantages essentiels de cette membrane est que la couche support et la couche de surface sont constituées des mêmes matériaux, ce qui se traduit par une excellente adhésion entre les deux couches, donc évite la détérioration de la couche support en entraînant une augmentation de la durée de vie de la membrane. Les propriétés de filtration de ces membranes sont donc déterminées par le choix des paramètres indiqués ci-dessus. Quant aux propriétés mécaniques des membranes, comme dans le cas des membranes à une seule couche, elles résultent des conditions de l'étape de traitement thermique, qui en outre fixe les tailles de pores obtenues par le choix des proportions d'agent porogène.

Il est entendu que une ou plusieurs membranes selon l'invention peuvent être déposées sur des films supports inorganiques.

Ces films inorganiques poreux, dont la porosité peut être comprise entre quelques nm et quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , sont réalisés en matériau inorganique choisi dans le groupe comprenant les métaux, les oxydes métalliques tels que l'alumine, les carbures métalliques, le carbure de silicium, le carbone et les hydroxydes formés à partir des métaux tels que l'aluminium, le titane, le silicium, le zirconium et de préférence en oxydes ou hydroxydes métalliques simples ou mixtes. Les épaisseurs relatives des différentes couches sont ajustées de manière à obtenir simultanément des propriétés de résistance aux agents chimiques, des propriétés mécaniques élevées en particulier la résistance aux fortes pressions, et enfin des propriétés de robustesse aux contraintes thermiques. Lors des dépôts successifs des couches, deux variantes permettent ou empêchent la pénétration du matériau, constituant l'une des couches,

dans les pores de la ou des couches servant de support. Dans le premier cas, la surface interne des pores de la membrane support inorganique peut être tapissée par dépôt du mélange de polymères à l'aide d'un solvant ou  
5 par tout autre procédé chimique de dépôt. Dans le second cas, où l'on veut déposer au-dessus des pores une pellicule de polymère organique, il suffit d'empêcher la solution de polymères de pénétrer à l'intérieur des pores. Ceci est obtenu en bouchant préalablement les  
10 pores à l'aide d'un produit, tel qu'un polymère ou un sel minéral hydrosoluble qui sera ensuite éliminé par dissolution ou par tout autre procédé classique.

Le procédé de l'invention permet de préparer une membrane à propriétés spécifiques. Il est en effet dans  
15 ses possibilités de permettre la fabrication aisée d'une grande variété de taille de pores (de la micro à la nanofiltration) ainsi que d'autoriser d'autres opérations visant à ce que les pores soient tapissés ou remplis par un autre polymère.

20 En effet, les pores ou la surface de la membrane peuvent être tapissés par un polymère fonctionnel ou hydrophile, grâce à un dépôt par un solvant et par une réticulation chimique ou par tout autre procédé de réticulation comme par exemple les ultraviolets. La  
25 réticulation du polymère hydrophile choisi en tant qu'agent porogène comme l'hydroxypropylcellulose dont les chaînes n'ont pas été éliminées par l'immersion dans l'eau ou le solvant approprié, peut aussi être effectuée grâce à un agent réticulant par exemple un isocyanate ou  
30 tout autre produit équivalent.

D'autres techniques de modification du polymère constitutif ou des polymères secondaires introduits dans les pores sont bien entendu applicables.

35 Les membranes obtenues selon le procédé de l'invention trouvent une application dans tous les domaines classiques d'utilisation des membranes de

séparation par membranes, en microfiltration, en ultrafiltration et en nanofiltration, dans les domaines d'activité les plus variés, dont on citera pour mémoire, l'industrie agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie pétrolière, le traitement des eaux, le domaine biologique et médical, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans pour autant la limiter.

#### Exemple 1

On prépare une membrane de filtration selon les étapes suivantes.

1. La solution initiale est composée d'hydroxypropylcellulose (HPC, Klucel E, Hercules, poids moléculaire 60000), et de difluorure de polyvinylidène (PVDF, grade Kynar 301, poids moléculaire 350000) dans le N,N-diméthylacétamide (DMAC).

La proportion pondérale HPC/PVDF est de 30/70, la concentration pondérale totale en polymères est de 20% dans le DMAC.

Les trois constituants sont mélangés par agitation vigoureuse.

2. La solution est coulée sur un support de telle manière que l'épaisseur soit de 100  $\mu\text{m}$ .

3. L'ensemble est maintenu à une température de 50°C  $\pm$  5° pendant une demi-heure pour évaporer le solvant.

4. Le film solide obtenu est soumis à une étape de traitement thermique : il est chauffé progressivement depuis la température ambiante jusqu'à 180°C ( $\pm$  1°C), et maintenu à cette température pendant une demi-heure. La température est ensuite rapidement abaissée à 140°C et maintenue constante pendant une heure puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante.

5. Il est immergé dans un bain d'eau à température ambiante pendant 3 jours.

Des spectres IR réalisés sur un film solide issu de l'étape 4, puis sur une membrane issue de l'étape 5 indiquent une diminution de l'intensité de la bande OH de HPC, traduisant l'élimination partielle du HPC du film au cours de l'immersion dans l'eau. La quantité de HPC éliminée est déterminée d'après la perte de poids des membranes au cours de l'immersion: 70% de HPC initial a été dissous.

La membrane obtenue a une épaisseur de 64  $\mu\text{m}$ . Des clichés de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés montrent la qualité de la phase semi-cristalline PVDF grâce à l'étape 4, cristallisation qui englobe les pores membranaires. Des clichés de microscopie électrique à balayage représentant la surface membranaire permettent de déterminer la taille de ces pores : 0,5-5  $\mu\text{m}$ . L'observation de coupes transversales membranaires en microscopie électronique à balayage met en évidence une structure symétrique. La porosité, déterminée par :

porosité =  $1 - (\text{densité de la membrane} / \text{densité du polymère})$   
est de 0,165.

#### Exemple 2

Une membrane est préparée selon le procédé décrit dans l'exemple 1, en modifiant dans l'étape 1 la proportion pondérale HPC/PVDF: 20/80.

Comme dans l'exemple précédent, la spectroscopie IR met en évidence l'élimination partielle de HPC au cours de l'étape 5. La mesure de la perte de poids membranaire au cours de cette étape donne le taux de HPC éliminé: 50%. L'épaisseur de la membrane obtenue est de 53  $\mu\text{m}$ . Des clichés de la surface membranaire en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés montrent la structure semi-cristalline et les pores membranaires. Des clichés de la surface membranaire en microscopie électronique en balayage permettent de mesurer le diamètre des pores: 0,5-4  $\mu\text{m}$ , et l'observation de coupes

transversales met en évidence la structure symétrique de la membrane. La porosité, déterminée de la même façon que dans l'exemple 1, est de 0,1.

### Exemple 3

5        La membrane est préparée selon le procédé décrit dans l'exemple 1, en changeant dans l'étape 1 la proportion pondérale HPC/PVDF: 10/90.

10        La spectroscopie IR montre l'élimination partielle de HPC au cours de l'étape 5. La mesure de la perte de poids du film au cours de l'immersion dans l'eau permet de calculer la quantité de HPC dissoute par rapport à la quantité de HPC initiale dans le film: 20%. L'épaisseur de la membrane obtenue est de 68  $\mu\text{m}$ . La surface membranaire, observée en microscopie optique entre  
15        polariseur et analyseur croisés, montre la structure semi-cristalline et les pores membranaires, et observée en microscopie électronique en balayage permet de mesurer la taille des pores: 0,5-3  $\mu\text{m}$ . L'observation de l'épaisseur des membranes en microscopie électronique  
20        indique que la structure est symétrique. La porosité est de 0,05 (déterminée de façon analogue à l'exemple 1).

### Exemple 4

25        La membrane est préparée selon le procédé décrit dans l'exemple 1, en modifiant dans l'étape 1 la proportion pondérale HPC/PVDF: 40/60.

30        La diminution de l'intensité de la bande OH de HPC sur des spectres IR réalisés avant et après l'étape 5 traduit l'élimination partielle de HPC au cours de cette étape, élimination qui se révèle être importante en mesurant la perte de poids subie au cours de cette étape  
35        5, puisque 88% de HPC initiale ont été dissous. L'épaisseur de la membrane obtenue est de 50  $\mu\text{m}$ . La microscopie optique montre la structure semi-cristalline de la membrane ainsi que les pores. Le diamètre des pores est de 1-25  $\mu\text{m}$ ; il a été mesuré à partir de clichés de la surface membranaire en microscopie

électronique en balayage, tandis que l'observation de ces mêmes membranes en coupes transversales met en évidence leur structure symétrique. La porosité, déterminée comme dans l'exemple 1, est de 0,3.

5 Exemple 5

Une membrane plate a été fabriquée selon le procédé décrit dans l'exemple 1, en modifiant dans l'étape 1 la concentration pondérale totale en polymères dans le DMAC: 25%.

10 Des techniques identiques à celles utilisées dans les exemples précédents ont permis de déterminer qu'une quantité importante de HPC a été éliminée au cours de l'étape 5: 64% de HPC initial.

Exemple 6

15 Une membrane plate a été fabriquée selon le procédé décrit dans l'exemple 1, en intervertissant les étapes 4 et 5.

Des techniques identiques aux exemples précédents ont montré qu'une grande quantité de HPC a été dissoute au cours de l'immersion dans l'eau: 77%. L'épaisseur de la membrane obtenue est de 37  $\mu\text{m}$ . L'observation de la surface membranaire au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés montre que le fait d'intervertir l'immersion du film dans l'eau et l'étape de traitement thermique ne modifie pas l'allure générale de la structure de la membrane finale, mais diminue fortement les dimensions géométriques des pores.

Exemple 7

30 La membrane est préparée selon le procédé décrit dans l'exemple 6, en changeant la proportion pondérale HPC/PVDF dans l'étape 1: 20/80.

35 La membrane a une épaisseur de 44  $\mu\text{m}$ . L'observation de la surface membranaire au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés met en évidence la répartition des pores membranaires dans la phase semi-cristalline de la membrane.

Exemple 8

La membrane est préparée par le procédé décrit dans l'exemple 6, la proportion pondérale HPC/PVDF (étape 1) étant modifiée: 40/60.

5 L'épaisseur de la membrane est de 24  $\mu\text{m}$ . La microscopie optique permet de faire des observations analogues à celles des exemples précédents.

Les principaux résultats des exemples précédents sont réunis dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Ex.	Polymère consti- tutif Nature %	Agent poro- gène Nature %	Solvant (conc, en polymères, %)	Elimi- nation porogène avant étape thermique	Etape thermique Temp, Durée (°C) (h)	Cristallisa- tion Temp, Durée (°C) (h)	Elimi- nation porogène après étape thermique	Taille des pores ( $\mu\text{m}$ )
1	PVDF 70	HPC 30	DMAC (20)	-	180 h	140 1	+	0,5-5
2	PVDF 80	HPC 20	DMAC (20)	-	180 h	140 1	+	0,5-4
3	PVDF 90	HPC 10	DMAC (20)	-	180 h	140 1	+	0,5-3
4	PVDF 60	HPC 40	DMAC (20)	-	180 h	140 1	+	1-25
5	PVDF 70	HPC 30	DMAC (25)	-	180 h	140 1	+	0,5-5
6	PVDF 70	HPC 30	DMAC (20)	+	180 h	140 1	-	0,02-0,2
7	PVDF 80	HPC 20	DMAC (20)	+	180 h	140 1	-	0,015-0,1
8	PVDF 60	HPC 40	DMAC (20)	+	180 h	140 1	-	-

L'examen de ces résultats montre que

10 - l'augmentation de la proportion d'agent porogène entraîne une augmentation de la taille des pores (exemples 1 à 4 et exemples 6 à 8)

15 - l'élimination de l'agent porogène avant l'étape de traitement thermique provoque une diminution nette de la taille des pores (voir par exemple les valeurs pour les exemples 1 à 6 et les exemples 2 et 7).

20 L'exemple 5 montre que pour des concentrations en polymères différentes (25% au lieu de 20%), on obtient la même gamme de taille des pores pour une même proportion d'agent porogène mais par contre il y a



diminution du flux hydraulique (cf. Tableau 3 ci-dessous).

Les exemples suivants montrent la possibilité d'obtenir des pores de structure différente, avant l'étape de traitement thermique, lorsque l'étape de formation est confondue avec l'étape d'élimination de l'agent porogène, avant évaporation du solvant et dans des conditions brutales.

#### Exemple 9

On prépare une solution de départ comme dans l'exemple 1 avec une proportion pondérale PVDF/HPC 80/20.

On coule la solution sur un support, avec une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  puis on l'immerge dans un bain d'eau glacée pendant une heure. La membrane obtenue est séchée sous un courant d'air puis soumise au traitement thermique de l'étape 4 de l'exemple 1.

La membrane plate obtenue a une épaisseur de 23  $\mu\text{m}$  et présente à l'observation en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés une structure membranaire plus ouverte que dans les exemples précédents et une taille des pores (6-12  $\mu\text{m}$ ) plus élevée malgré le traitement thermique.

#### Exemple 10

La membrane est préparée selon le procédé décrit dans l'exemple 9, en modifiant dans l'étape 1 la proportion pondérale HPC/PVDF: 10/90.

La membrane a une épaisseur de 16  $\mu\text{m}$ . Comme dans l'exemple 9, l'observation de la membrane en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés met en évidence une structure ouverte. Les débits hydrauliques sont plus faibles que ceux observés dans l'exemple 9 (cf. Tableau 3).

Exemple 11

La membrane est fabriquée par le procédé décrit dans l'exemple 9, en prenant comme proportion pondérale HPC/PVDF dans l'étape 1 : 2/98.

- 5 L'épaisseur de la membrane obtenue est de 11  $\mu\text{m}$ . La microscopie optique permet de faire les mêmes observations que dans les exemples 9 et 10. Les flux hydrauliques sont légèrement plus faibles que dans l'exemple 10 (cf. Tableau 3).
- 10 On a mesuré les flux hydrauliques des membranes sous diverses pressions et on trouve que ceux-ci varient en proportion avec les dimensions des pores.

Tableau 3

Pression	flux hydraulique $\times 10^{-2}$ ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ )							
(bars)	ex1	ex2	ex3	ex4	ex5	ex6	ex7	ex8
Pa*				8,0	0,5			
0,4	9,7	2,0			10,8	0,013		0,031
0,6	18,6	3,7			22,9	0,017		0,056
0,8	26,5	5,6				0,018	0,006	0,072
1	34,7	7,3				0,032	0,011	0,075
1,2		8,8				0,052	0,015	0,097
1,4		10,3				0,057	0,020	0,107
1,6		11,8				0,074	0,027	0,120
1,8		13,2				0,068	0,031	0,131
2		14,7				0,092	0,041	0,170
3			0,03					
4			0,04					
5			0,05					

\*Pa: pression atmosphérique (pas d'application de pression).

TABLEAU 3 (Suite)

Pression	flux hydraulique $\times 10^{-2}$ ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ )		
(bars)	ex9	ex10	ex11
Pa*			
0,4	3,2	0,15	
0,6	5,5	0,21	0,23
0,8	8,6	0,24	0,29
1	10,6	0,33	0,29
1,2	9,9	0,40	0,36
1,4	12,8	0,38	0,33
1,6	12,1	0,46	0,39
1,8	13,3	0,51	0,42
2	14,3	0,62	0,48
3			
4			
5			

### REVENDICATIONS

1.- Procédé de fabrication de membranes de filtration à partir d'un mélange binaire éventuellement en solution de polymères incompatibles, l'un étant le polymère constitutif de la membrane et l'autre étant un agent  
5 porogène, comportant une étape de formation de la membrane avec le cas échéant évaporation du solvant et une étape d'élimination de l'agent porogène, distincte ou confondue avec l'étape de formation, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de traitement thermique de  
10 la membrane formée consistant à la soumettre à une fusion commençante, à la refroidir rapidement à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du polymère constitutif et à la maintenir à cette température  
15 pendant le temps nécessaire pour maîtriser la cristallisation du polymère constitutif avant de la laisser refroidir à la température ambiante.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'étape de traitement thermique avant  
20 l'étape d'élimination du polymère porogène.

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue l'étape de traitement thermique après l'étape d'élimination du polymère porogène.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications  
25 1 à 3 dans lequel le mélange binaire de départ est en solution dans un solvant commun aux deux polymères, caractérisé en ce qu'on effectue d'abord une évaporation du solvant commun.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère porogène est mésomorphe.

5 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange binaire est coulé sur substrat poreux.

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat est un film inorganique.

10 8.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat poreux est obtenu à partir d'un mélange binaire des mêmes polymères incompatibles que le premier mais en proportions telles que le substrat poreux ait des pores de plus grandes dimensions.

15 9.- Membranes de filtration obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9000021  
FA 436125

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 373 388 (NIPPON OIL CO., LTD) * Page 3, lignes 12-36; page 19, ligne 6 - page 20, ligne 13 *	1,2,6,7
X	WO-A-8 900 879 (TORAY IND.) * Abrégé *	1,2,9
X	EP-A-0 217 698 (TERUMO CO.) * Page 4, ligne 20 - page 5, ligne 41 *	1,3,9
Y,D	US-A-3 957 651 (R.E. KESTING) * Colonne 2, lignes 27-39; colonne 7, lignes 9-16,29-45 *	1,4,6,8
Y	US-A-4 659 470 (G.T.M. CANEBA) * Colonne 3, lignes 10-17; colonne 5, lignes 1-20 *	1,4,6,8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B 01 D
Date d'achèvement de la recherche 20-07-1990		Examinateur GONZALEZ ARIAS M.L.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		